

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-072032

(43)Date of publication of application : 27.03.1991

(51)Int.Cl.

C21D 9/48
C21D 8/02
// C22C 38/00
C22C 38/14

(21)Application number : 01-206305

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 09.08.1989

(72)Inventor : HASHIMOTO SHUNICHI
KITAMURA MITSURU

(54) PRODUCTION OF SHEET STEEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a sheet steel excellent in resistance to secondary working brittleness and having baking hardenability by carrying out continuous carburizing treatment and nitriding treatment simultaneously so that solid-solution C content and solid-solution N content in a steel plate are in specific percentages at the time of subjecting a steel with a specific composition to hot rolling and then to continuous annealing.

$$\frac{C - (C_0 - 1.6 \times 10^{-3} T)}{(C_0 - 1.6 \times 10^{-3} T) \times S} + \frac{N - (N_0 - 1.6 \times 10^{-3} T)}{(N_0 - 1.6 \times 10^{-3} T) \times S} \leq 1.0 \quad (I)$$

$$(C - (C_0 - 1.6 \times 10^{-3} T) \times S) / (C_0 - 1.6 \times 10^{-3} T) \leq 1.0 \quad (II)$$

CONSTITUTION: A steel which has a composition consisting of, by weight, $\leq 0.007\%$ C, $\leq 0.1\%$ Si, 0.05-0.50% Mn, $\leq 0.12\%$ P, $\leq 0.015\%$ S, 0.005-0.05% solAl, $\leq 0.006\%$ N, and the balance Fe with inevitable impurities and further containing Ti and Nb, independently or in combination, in the ranges where relationships among the amount of effective Ti (Ti*) represented by an equation I, N content, and C content satisfy an inequality II is hot rolled by the conventional method. At the time of subsequent continuous annealing, carburizing treatment and/or nitriding treatment is simultaneously carried out continuously so that the amount of solid-solution C and/or the amount of solid-solution N in the steel is regulated to 2-30ppm. By this method, the sheet steel excellent in resistance to secondary working brittleness or having baking hardenability can be obtained with high productivity without

deteriorating formability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Information Disclosure Statement

JP, H03-72032, B

Claim;

1. A method for producing a cordierite ceramic body by using a recycled raw material regenerated from dried substance before-firing of a predetermined cordierite-forming raw material concoction which is collected during producing step of a cordierite ceramic body, or composition of a preparation of said recycled raw material and new cordierite-forming raw material as a starting material to form a formed body and fire the formed body in order to produce an objective cordierite ceramic body, wherein said starting material is prepared to have a heat-treated pressure forming body having a cordierite reactivity ratio R shown by the following equation being 0.3 or less.

$$R = I_p(310) / I_c(100)$$

[In the above equation, $I_p(310)$ and $I_c(100)$ are the X-ray diffraction peak intensity of protoenstatite (310) surface and cordierite (100) surface of the pressure forming surface on said heat-treated pressure forming body obtained with heat treatment at 1300 to 1310 degree Celsius respectively.]

2. A method for producing a cordierite ceramic body according to claim 1, wherein said formed body to be fired is a honeycomb structure.

3. A method for producing a cordierite ceramic body according to claim 1 or 2, wherein said cordierite ceramic body has a coefficient of thermal expansion of 1.0×10^{-6} degree Celsius.

4. A method for producing a cordierite ceramic body according to any one of claims 1 to 3, wherein said dried substance before-firing is a dried substance of preparation patch for said cordierite-forming raw material which was not used for formation of the formed body for producing said cordierite ceramic body.

5. A method for producing a cordierite ceramic body according to any one of claims 1 to 3, wherein said dried substance before-firing is formed body before-firing or its fragment composed of said cordierite raw material concoction removed during transitional period from a drying step to a firing step of formed body to obtain said cordierite ceramic body.

6. A method for producing a cordierite ceramic body according to any one of claims 1 to 5, wherein said recycled raw material is prepared by shredding and grinding said dried substance before-firing on a light grinding step.

7. A method for producing a cordierite ceramic body according to a claim 6, wherein said light grinding step comprises a coarse grinding step using a toothed roll crusher and a fine particle grinding step using a low speed pin mill.

8. A method for producing a cordierite ceramic body according to a claim 1, wherein said recycled raw material is prepared and used as slurry or clay for a formed substance by adding water and collapsing said dried substance before-firing or its coarse grindings.

9. A method for producing a cordierite ceramic body according to any one of claims 1 to 8, wherein said recycled raw material is to bring a heat-treated pressure forming body having a cordierite reactivity ratio R shown as above described equation of 0.3 or less.

10. A method for producing a cordierite ceramic body, according to any one of claims 1 to 9, wherein said starting material contains said recycled raw material at the rate of 2.5 to 100 % by weight.

11. A method for producing a cordierite honeycomb structure according to any one of claims 1 to 10, wherein said cordierite reactivity ratio R is obtained by X-ray diffraction of a heat treatment substance given by immediate rapid-quench after reaching 1300 to 1310 degree Celsius by heating said pressure forming body at the rate of temperature increase of 150 to 350 degree Celsius / hour.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-72032

⑮ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑳ 公告 平成3年(1991)11月15日

C 04 B 35/16

A

8924-4G

発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 コージェライト・セラミック体の製造法

⑰ 特 願 昭61-50934

⑱ 公 開 昭62-207758

⑲ 出 願 昭61(1986)3月8日

㉑ 昭62(1987)9月12日

⑳ 発 明 者 浅 見 誠 一 愛知県岡崎市本宿町字上トコサフ1番110
 ㉑ 発 明 者 浜 中 俊 行 三重県鈴鹿市南若松町429番地の50
 ㉒ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名
 審 査 官 吉 見 京 子

1

2

⑰ 特許請求の範囲

1 コージェライト・セラミック体の製造過程において回収される、所定のコージェライト化原料調合物からなる未焼成の乾燥物から再生された再生原料、或いはこの再生原料に新たなコージェライト化原料を調合せしめた配合物を出発原料とし、これから所定の成形体を成形し、そしてその得られた成形体を焼成することによつて、目的とするコージェライト・セラミック体を製造するに際して、下式にて示されるコージェライト反応性比：Rが0.3以下である加圧成形体熱処理物を与えるように、前記出発原料を調製することを特徴とするコージェライト・セラミック体の製造法。

$$R = I_p(310) / I_c(100)$$

〔但し、式中、 $I_p(310)$ 及び $I_c(100)$ は、それぞれ、1300℃～1310℃の温度に加熱処理して得られる前記加圧成形体熱処理物の加圧成形面におけるプロトエンスタタイトの (310) 面及びコージェライトの (100) 面のX線回折ピーク強度である〕

2 前記焼成の施される成形体が、ハニカム構造体である特許請求の範囲第1項記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

3 前記コージェライト・セラミック体が、 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の熱膨張係数を有する特許請求の範囲第1項又は第2項記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

4 前記未焼成の乾燥物が、前記コージェライ

ト・セラミック体を製造するための成形体の成形に利用されなかつた、前記コージェライト化原料の調合バッチの乾燥物である特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

5 前記未焼成の乾燥物が、前記コージェライト・セラミック体を与える成形体の乾燥工程から焼成工程に移行する際に除外された、前記コージェライト化原料調合物からなる未焼成の成形体若しくはその破片である特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

6 前記再生原料が、前記未焼成の乾燥物を軽粉碎工程にて解砕、粉碎することによつて調製される特許請求の範囲第1項乃至第5項の何れかに記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

7 前記軽粉碎工程が、歯付ロールクラツシャによる粗粉碎工程と低速ピンミルによる微粉碎工程とを含む特許請求の範囲第6項記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

8 前記再生原料が、前記未焼成の乾燥物若しくはその粗砕物に水を添加して崩壊せしめることによつて、スラリーまたは成物用坏土として調製されて、用いられる特許請求の範囲第1項記載のコージェライト・セラミック体の製造法。

9 前記再生原料が、前式にて示されるコージェライト反応性比：Rが0.3以下である加圧成形体

熱処理物を与えるものである特許請求の範囲第1項乃至第8項の何れかに記載のコーージェライト・セラミック体の製造法。

10 前記出発原料が、前記再生原料を2.5~100重量%の割合で含有している特許請求の範囲第1項乃至第9項の何れかに記載のコーージェライト・セラミック体の製造法。

11 前記コーージェライト反応性比: Rが、前記加圧成形体を150℃/時間~350℃/時間の昇温速度で加熱せしめ、1300℃~1310℃に到達した後、直ちに急冷することによつて得られた熱処理物のX線回折によつて、求められる特許請求の範囲第1項乃至第10項の何れかに記載のコーージェライト・セラミック体の製造法。

発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、コーージェライト・セラミック体の製造法に係り、特に低い熱膨張係数を有するコーージェライト・セラミック体は、なかでも自動車排ガス浄化装置に好適に用いられ得るセラミック・ハニカム構造体を安定して製造することの出来る方法に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来から、出発原料として、タルク、カオリン、アルミナ等の、マグネシア源原料、シリカ源原料及びアルミナ源原料とから構成されるコーージェライト化原料調合物を用いて、それから所定の成形体を成形し、そしてその成形体を焼成することによつて得られるコーージェライト・セラミック体は、耐熱性を有すると共に、広い温度範囲にわたつて低い熱膨張係数を有する製品を与えることが知られており、このため各種排ガス中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を浄化させる装置に用いるハニカム状触媒担体材料として特に注目を受けている。而して、各種排ガス浄化装置の中で、特に自動車排ガス浄化装置に用いられるセラミックハニカム触媒担体にあつては、厳しい熱衝撃に晒されるものであるところから、 $1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (40~800℃) 以上の高い熱膨張係数のものでは実使用での熱衝撃に耐えられず、破損の危険性が大きくなるため、その熱膨張係数は少なくとも $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (40~800℃の領域において、以下同じ) 以下、好ましくは $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが必要とされている。

このため、特開昭50-75611号公報には、コーージェライト化原料調合物の構成成分の一つであるカオリンを配向せしめることによつて、低熱膨張化を図る技術が明らかにされ、また特開昭53-82822号公報には、コーージェライト化原料調合物の構成成分の一つであるタルクの如きマグネシア源原料の粒度を所定の範囲内に維持することにより、低熱膨張化を図る技術が明らかにされており、更にはシリカ、アルミナ及びマグネシアから構成されるコーージェライトの組成点の吟味や焼成条件の吟味によつて、低熱膨張化を達成する技術等も明らかにされている。

しかしながら、コーージェライト・セラミック体を製造するに際しては、そのコーージェライト化原料として、タルク、カオリン等の各種の天然原料が配合、使用されることとなるところから、上記した従来の低熱膨張特性を実現するための手段に従つて化学分析や粒度等のコーージェライト化原料のロット毎の管理を行なうだけでは、焼成して得られるコーージェライト・セラミック体の熱膨張係数の異常上昇が惹起される問題があつた。即ち、原料調製条件により、得られるコーージェライト・セラミック体の熱膨張係数が大幅に変動するのであり、このため低熱膨張係数を有するコーージェライト・セラミック体を安定して生産することが、著しく困難であつたのである。

ところで、コーージェライト・セラミック体を経済的に製造するには、乾燥工程から焼成工程に移行するに際して何等かの利用により除外される未焼成の成形体若しくはその破片などの、所謂回収スクラップの如き未焼成の乾燥物から、再びコーージェライト化原料組成物を調製(再生)して、コーージェライト質の再生原料として所定の成形体の成形に再び使用することが、原料コストの節減を図る見地から好ましいことであるが、従来のコーージェライト質再生原料を用いて成形された成形体から得られるコーージェライト・セラミック体にあつては、その熱膨張係数が大幅に変動する傾向があり、到底、低熱膨張特性のコーージェライト・セラミック体を製造するための出発原料として、そのような再生原料を使用することは出来ないものであつた。このため、コーージェライト化原料調合物から成形された未焼成の成形体などの未焼成の乾燥物は、単に、それを微粉碎したスクラップ原

料として、特に低熱膨張特性を必要としない用途において用いられているに過ぎず、それ故に低熱膨張特性のコージエライト・セラミック体の製造においては、その原料コストが著しく増大する問題を内在しているのである。

このように、未焼成の成形体などから再生されるコージエライト質の再生原料については、自動車排ガス浄化用担体等、少なくともその熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが要求される製品への利用は、それを種々の手段で調製しても熱膨張係数が上昇するところから、困難と考えられており、また当然のことながら、そのような再生原料を用いた成形体を焼成して得られるコージエライト・セラミック体の低熱膨張特性を安定的に実現する手段については、現在まで何等の提案も為されてはいないのが実情である。

(発明の目的)

ここにおいて、本発明は、かかる事情の背景にして為されたものであつて、その主たる目的とするところは、コージエライト・セラミック体の製造過程で回収される、コージエライト化原料調合物からなる未焼成の乾燥物から再生されたコージエライト質の再生原料を、出発原料として、またはその一部として用いた、低熱膨張特性を有するコージエライト・セラミック体の製造法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、コージエライト質の再生原料を用いて、低熱膨張係数のコージエライト・セラミック体を安定して製造することの出来る方法を提供するものであり、更には製造コストの大幅なコストダウンを図つて、経済的に安価とした低熱膨張特性のコージエライト・セラミック体を提供することにある。

(発明の構成)

そして、本発明は、かかる目的を達成するために、コージエライト・セラミック体の製造過程において回収される、所定のコージエライト化原料調合物からなる未焼成の乾燥物から再生された再生原料、或いはこの再生原料に新たなコージエライト化原料を調合せしめた配合物を出発原料とし、これから所定の成形体を形成し、そしてその得られた成形体を焼成することによつて、コージエライト・セラミック体を製造するに際して、下式にて示されるコージエライト反応性比：Rが

0.3以下である加圧成形体熱処理物を与えるように、前記出発原料を調製することを特徴とするものである。

$$R = I_p(310) / I_c(100)$$

5 〔但し、式中、 $I_p(310)$ 及び $I_c(100)$ は、それぞれ、 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1310^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱処理して得られる前記加圧成形体熱処理物の加圧成形面におけるプロトエンスタタイトの(310)面及びコージエライトの(100)面のX線回折ピーク強度である〕

10 なお、かかる本発明において、焼成によつて目的とするコージエライト・セラミック体を与える成形体は、ハニカム構造体であることが望ましく、そしてこのようなハニカム構造体などの成形体から得られるコージエライト・セラミック体は、一般に、 $40 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度領域において $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低い熱膨張係数を有するものであつて、各種排ガス浄化装置、なかでも自動車排ガス浄化装置におけるセラミックハニカム触媒担体として有利に用いられ得るものである。

15 ところで、本発明において用いられる再生原料は、(a)コージエライト・セラミック体を製造するための成形体の成形に利用されなかつた、コージエライト化原料の調合パッチの乾燥物や、(b)コージエライト・セラミック体を与える成形体の乾燥工程から焼成工程に移行する際に除外された、コージエライト化原料調合物からなる未焼成の乾燥成形体若しくはその破片、などの未焼成の回収乾燥物から再生されるものである。

20 また、かかる本発明において用いられるコージエライト質に再生原料は、前記未焼成の乾燥物を軽粉碎工程にて解砕、粉碎することによつて調製されることとなる。そして、かかる軽粉碎工程は、好適には、歯付ロールクラツシヤによる粗粉碎工程と、低速ピンミルによる微粉碎工程とを含むように構成されることになる。更に、かかるコージエライト質の再生原料は、前記未焼成の乾燥物若しくはその粗砕物に水を添加して破壊せしめることによつてスラリー又は成形用坯土として調製されて、用いられることも可能である。そして、これらの各種の手法によつて調製されるコージエライト質の再生原料は、好適には、前記式にて示されるコージエライト反応性比：Rが0.3以下である加圧成形体熱処理物を与えるものであることが望ましいのである。

7

さらに、本発明の好ましい実施態様に従えば、目的とするコーージェライト・セラミック体を与える成形体の成形に用いられる出発原料は、前記再生原料を2.5~100重量%の割合で含有しているものである。

また、前記コーージェライト反応性比：Rは、一般に、前記加圧成形体を150℃/時間~350℃/時間の昇温速度で加熱せしめ、そして1300℃~1310℃の温度に到達した後、直ちに急冷することによって得られた熱処理物をX線回折することによって、求められることとなる。

(構成の具体的な説明)

ところで、かかる本発明に用いられる、コーージェライト質再生原料を与える未焼成の乾燥物は、通常のコーージェライト・セラミック体の製造工程において、何等かの理由によつて除外乃至は回収された、焼成操作の施されなかつたもので、マグネシア源原料、シリカ源原料、及びアルミナ源原料から構成されるバッチからなる所定のコーージェライト化原料調合物において、コーージェライト・セラミック体を製造するための成形体の成形に利用されなかつたものの乾燥物(調合バッチ原料の乾燥物)や、コーージェライト・セラミック体を与える成形体の乾燥工程から焼成工程に移行するに際して、何等かの理由により除外された、前記コーージェライト化原料調合物を用いて成形され、そして乾燥操作が施されてなる成形体若しくはその破片などである。従つて、この未焼成の乾燥物、所謂回収乾燥スクラップは、従来のコーージェライト・セラミック体と同様な化学組成となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ等の原料を配合して調製されたコーージェライト化原料組成物から構成されている。

そして、本発明にあつては、かかるコーージェライト質の再生原料の単味、或いはこの再生原料に新たなコーージェライト化原料が調合されてなる配合原料を出発原料として、目的とするコーージェライト・セラミック体を製造する際して、かかる出発原料のコーージェライト反応性比：Rを調製するようにしたのである。

また、本発明者らの検討により、コーージェライト材質の最も重要な特性である熱膨張係数が、コーージェライト反応過程、特に1200℃~1350℃でのコーージェライト晶出過程と関連することが明らか

8

となつた。すなわち、使用する再生原料の調製条件の如何により、粒度等の諸物性が見掛け上全く同じであるにも拘わらず、1250℃以下の極めて低温でコーージェライトが晶出を開始し、1270℃以上の主反応である液相反応でのコーージェライト化を抑制してしまい、このためにコーージェライト・セラミック体を製造するための焼成工程において、その最高温度で十分な保持時間を与えても、低膨張特性のコーージェライト・セラミック体が得られないことが判明したのである。

このため、本発明にあつては、コーージェライト化に際して、中間生成物のプロトエンスタタイトの晶出量と、コーージェライトの晶出量を予め前記出発原料から得られる加圧成形体の所定の熱処理物試料についてX線回折で調べるようにしたのであり、これによつて、該出発原料から成形された成形体より目的とするコーージェライト・セラミック体を得るための通常の焼成時(1350~1440℃の焼成操作)において得られる焼結体の熱膨張係数の推定を可能にすることが出来たのである。その結果、コーージェライト質の再生原料は、その粒度や外観、化学組成等では全くその熱膨張係数を判断することが出来ず、それ故低熱膨張特性を狙いとした自動排ガス浄化用コーージェライト質ハニカム構造体の製造には全く用いることが出来なかつたが、上記の如き、本発明に従う熱膨張特性の定量化により、その使用を可能と為し得たのである。

ここにおいて、かかる再生原料を含む出発原料のコーージェライト反応性比：Rを調べるに際しては、先ず、かかる出発原料を用いて、それから所定大きさのサンプルが押出成形やプレス成形等によつて加圧成形される。なお、プレス成形時には余り高圧でプレスすると、原料粒子を破壊して、反応性を変化させてしまうため、成形体の嵩密度が1.8g/cm³以上とならないようにすることが望ましい。また、このサンプルは1300~1310℃の温度からの急冷操作によつても破壊しない小型の形状、例えば300mm³程度の大きさのものが好ましい。そして、この加圧成形された所定形状のサンプルは、適当な加熱炉において1300℃~1310℃の温度に加熱せしめられることによつて処理されることとなるが、その際の昇温速度としては、一般に150℃/時間~350℃/時間の範囲内において昇

温せしめられ、これによつて略同じレベルのデータを得ることが出来る。特に、昇温速度を200℃/時間～300℃時間の範囲に設定することにより、再現性良くデータを得ることが出来、好ましい。なお、使用する加熱炉としては、小型の電気炉が使用し易く好適であり、また正確な温度分布が得られるような加熱炉を選定する必要がある。

そして、このような加熱炉によつて、サンプルを1280℃～1330℃の温度まで加熱することによつて、そのようなサンプルのコーゼライト反応性比：Rの調査は可能であるが、データの安定性や再現性の点から1300～1310℃の範囲の加熱温度が採用され、なかでも1305℃に加熱せしめたサンプルについてコーゼライト反応性比：Rが好適に求められることとなる。

さらに、このようにして加熱処理されたサンプルは、急冷されて、X線回折操作に供されることとなるが、このようなサンプルの急冷は一般に加熱炉からサンプルを取り出し、大気中において放冷することによつて行なわれ、このような取出し操作を行なう上において、前記した電気炉を加熱炉として使用することが望ましいのであるが炉構造上、サンプルの取出しが不可能な場合には、炉内において急冷するようにしても何等差し支えない。なお、このような急冷におけるサンプルの冷却速度としては、一般に300℃/時間以上、好ましくは500℃/時間以上の速度で冷却されることとなる。

次いで、このように熱処理されたサンプル、換言すれば加圧成形体熱処理物は、通常のX線回折手法によつて調べられ、その加圧面、即ちサンプルが押出成形されたハニカム構造体であれば、そのリブの平面が、またサンプルがプレス成形品の場合にあつては、プレス成形時の加圧方向に対する垂直面がX線回折され、かかる加圧面におけるプロトエンスタタイト(310)面のX線回折ピーク強度： $I_p(310)$ 及びコーゼライトの(100)面のX線回折ピーク強度： $I_c(100)$ がそれぞれ求められるのである。より具体的には、このX線回折操作においては、例えばCu-K α ターゲット使用時において $2\theta=30.8^\circ$ のプロトエンスタタイト(310)面と、コーゼライトC軸と平行な面である $2\theta=10.3^\circ$ のコーゼライト(100)面とのピーク高さがそれぞれ測定され、これがそれぞれのピ

ーク強度とみなされることとなる。また、このようなピーク高さの測定に代えて、ピーク面積或いはカウント数を求めて、それをピーク強度としても、同様な結果を得ることが出来る。

なお、コーゼライト結晶に関しては、タルクやカオリナイトのC軸に垂直にコーゼライト結晶のC軸が晶出する配向関係が知られており、そしてハニカム構造体では好ましいコーゼライト結晶配向時にのみ低膨張特性が得られることが知られている。上記のサンプルの加圧面では、タルクやカオリナイトの配向により、当然コーゼライト(100)面がより卓越した状態で存在しており、例えばカリオン原料の形態等に問題があり、コーゼライト結晶の配向が異常となつたときについても、コーゼライト(100)面の強度が低下して、サンプルのコーゼライト反応性比： $R = I_p(310) / I_c(100)$ の値は大きくなる。

本発明は、このようにして求められるコーゼライト反応性比：Rと通常の焼成操作によつて得られる焼結体(コーゼライト・セラミック体)の熱膨張係数とが極めて良好な相関関係を示すことを見出したことに基づいて完成されたものであり、そしてかかるコーゼライト反応性比：Rが1300℃～1310℃の温度に加熱処理されたサンプルにおいて0.3以下となるような出発原料を用いるようにしたものであつて、これにより熱膨張係数の低い、特に40℃～800℃の温度領域において $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の熱膨張係数を有するコーゼライト・セラミック体を有利に製造することが出来ることとなつたのである。なお、このコーゼライト反応性比：Rの値のレベルは、サンプルの熱処理温度(取出し温度)が変わると若干異なるようになり、その熱処理温度が1280℃ではやや大きな値となる一方、1330℃ではやや小さい値となるが、何れにしても1300～1310℃の温度に加熱処理されることによつて、コーゼライト反応性比：Rは0.3以下となるのである。

そして、本発明にあつては、かかるコーゼライト反応性比：Rが値が0.3以下である加圧成形体熱処理物を与えるように、出発原料が調製されることとなるが、かかる出発原料を構成するコーゼライト質の再生原料のコーゼライト反応性比：Rが大きい場合にあつては、その再生原料に新たなコーゼライト化原料(タルク、カオリ

ン、アルミナ等のマグネシア源原料、シリカ源原料、アルミナ源原料)を調合して、新たな出発原料としても、そのような再生原料の配合によつて、かかる出発原料の熱膨張係数が上昇する傾向がある。従つて、本発明において用いられるコージェライト質の再生原料が、それが単独で用いられて出発原料とされる場合にあつては、かかる出発原料のコージェライト反応性比: Rが0.3以下であることは勿論、新たなコージェライト化原料と調合されてなる配合物を出発原料とする場合に
あつても、再生原料のコージェライト反応性比: Rは0.3以下となるように調整するか、或いは出発原料全体でコージェライト反応性比: Rが0.3以下とする必要がある。尤も、好適には、コージェライト反応性比: Rが0.3以下の再生原料を用い、これに新たなコージェライト化原料を調合して配合原料とした場合において、そのような配合原料も0.3以下のコージェライト反応性比: Rを有していることが望ましい。

特に、このように、コージェライト反応性比: Rが0.3以下の再生原料を用いることにより、コージェライト・セラミック体のコストダウンを達成し得ることは勿論、天然原料(タルク、カオリン)を使用する新調合原料の品質のバラツキを低減、安定化し、且つ成形性を改善、安定化して、
目的とするコージェライト・セラミック体の品質安定化に大きく寄与し得るのである。

ところで、本発明にて用いられるコージェライト質の再生原料を、未焼成の成形体若しくは破片或いは調合バッチ乾燥物などの回収乾燥スクラップから調製するに際して、かかる未焼成の回収乾燥スクラップはメチルセルローズ、PVA、CMC、澱粉ノリ、グリセリン等の有機結合剤(バインダ)を含んでいるところから、乾燥後のスクラップ内原料粒子間は、該バインダにて比較的強固に結合され、そのためかかる回収スクラップをより望ましい再生原料状態、特に原料粒子単味に分散させることは非常に難しいのである。また、バインダを使用しない場合にあつても、結合性を有する粘土原料が使用されて成形された回収スクラップにおいては、事情は同様である。また、コージェライト化原料として通常用いられるタルク、カオリン等の層状形状を有する原料粒子は比較的柔らかく、機械的衝撃に対して壊れ易

く、微細なクラック、更には結晶構造のメカノケミカル的変化が惹起され易く、このためにコージェライト反応過程で、もとの原料バッチの性状と全く異なつた反応を起こしてしまうのである。

5 従つて、低熱膨張特性のコージェライト・セラミック体を与える出発原料として用いられるコージェライト質の再生原料の調製に際しては、新たなコージェライト化調合原料の反応過程と同様な反応過程を示すように、未焼成の成形体若しくは
10 その破片などの回収スクラップから再生原料を再生する必要があるが、本発明にあつては、特にそのような未焼成の回収スクラップを軽粉碎工程にて解砕、粉碎することによつて、目的とする再生原料が好適に調製されることとなる。

15 そして、この軽粉碎工程を採用して、ハニカム構造体等の所定の形状に成形されている未焼成の成形体若しくはその破片などの回収スクラップを粉碎して、再生原料を調製するに際しては、先ず50mm以下程度まで粗粉碎し、更にスクラップの形態に応じて所定の微粉碎が行なわれることとなるが、その碎の粗粉碎操作は歯付ロールクラツシヤ、波型ロールクラツシヤ、ジョークラツシヤ等の大きな衝撃が加わらない粉碎機を用いて粉碎を行なうことが好ましく、なかでも歯付ロールクラツシヤを用いた粗粉碎操作が最も望ましい。また、微粉碎操作にあつては、ピンミル(インパクトミル)を用いた粉碎操作が望ましいが、ピンの本数、周速、材料の投入量と熱膨張係数の上昇との間には密接な関係があるところから、その粉碎条件は所定のコージェライト反応性比: Rを与える再生原料が得られるように注意して選定する必要がある。なかでも、高速回転盤型インパクトミル(高速ピンミル)よりも衝撃が比較的小さくなる低速回転盤型インパクトミル(低速ピンミル)が好ましいが、この低速ピンミルでも、粉碎能力に対して材料の投入量を極めて少なくしても粉碎すると、衝撃がより多く加わり、熱膨張係数が上昇するところから、充分な投入量において可及的に衝撃が少なくなるようにした粉碎条件を選定することが望ましい。
40

また、衝撃を加えることなく低いコージェライト反応比の再生原料を調整する一つの手段として、未焼成の成形体などの回収乾燥スクラップ若しくはその粗碎物に水を添加して崩壊せしめるこ

とによつて、スラリー若しくは成形用坯土を調製し、これを再生原料として用いる方法がある。この手法によれば、回収スクラップを衝撃を加えることなく、原料粒子単味により効果的に分散させることが可能であり、これによつてコージェライト反応性比：Rが0.3以下である再生原料を有利に製造することが可能である。

なお、前記の如くして調製される再生原料には、その使用目的に応じて篩分け等の分級操作が施されることとなる。そして、そのために振動篩や風や分級機（マイクロプレックス）等の適当な分級機が用いられることとなる。

そして、かくして得られたコージェライト質の再生原料は、そのまま、或いはこの再生原料に新たなコージェライト化原料が調合されて配合組成物とされ、以て本発明における目的とするコージェライト・セラミック体を得るための出発原料とされるのである。なお、本発明にあつては、上記の如く調製されるコージェライト質再生原料を含む出発原料として、そのコージェライト反応性比：Rが0.3以下であるものを用いるものであるが、そのような出発原料の調整に際して、再生原料が単味で用いられる他、そのような再生原料に適当なコージェライト化原料が適宜に新たに調合されて形成される配合組成物が用いられることとなるが、その際の再生原料の割合としては一般に出発原料中において2.5～100重量%の値が採用されることとなる。

また、かかる本発明において用いられる出発原料は、従来のコージェライト・セラミック体を製造するための原料と同様な化学組成を与えるように、シリカ、アルミナ、マグネシアの割合が調整されることとなる。例えば、シリカ：42～56重量%、アルミナ：30～44重量%、及びマグネシア：10～18重量%、好ましくはシリカ：44～53重量%、アルミナ：32～41重量%、及びマグネシア：12～16重量%となるような化学組成において調整される。そして、かかる出発原料を用いて、目的とする低熱膨張特性を有するコージェライト・セラミック体を製造するに際しては、従来と同様な成形操作や焼成操作が加えられるのである。例えば、かかる出発原料に必要な助剤を加え、プラスチック状に変形可能なバッチと為し、そしてその可塑化したバッチを押出プレス、ロール掛け等の

通常のコージェライト成形法により成形した後、乾燥し、次いでこの乾燥物を1100℃の温度までは250℃/時間を越えない昇温度速度で、更に1100℃以上の温度では30℃/時間～300℃/時間の昇温度速度で、そして焼成保持温度は1350℃～1440℃の温度範囲で、0.5～24時間程度焼成することにより、目的とする低熱膨張特性を有するコージェライト・セラミック体が製造されるのである。

そして、このようにして得られたコージェライト・セラミック体は、その出発原料のコージェライト反応性比：Rが0.3以下に維持されているところから、常に低熱膨張特性を有するものとして製造され得るのであり、そしてそれによつて熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/\text{cm}$ 以下の特性を有するコージェライト・セラミック体を安定して生産することが可能となる。

また、このような低熱膨張特性の特徴を有するコージェライト・セラミック体は、ハニカム構造体として形成されることにより、各種排ガス浄化装置、特に自動車排ガス浄化装置におけるセラミックハニカム触媒担体として有利に用いられることとなるのである。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明に従えば、コージェライト質の再生原料を用いて、低熱膨張特性のコージェライト・セラミック体を安定して製造することが出来ることとなり、これによつて従来から困難とされていた再生原料の低膨張コージェライト材質への適用が可能となつて、原料歩留りの著しい向上が達成され、以て自動車排ガス洗浄化担体等に有用なハニカム構造体の如きコージェライト・セラミック体製品的大幅なコストダウンが可能となつたのである。

特に、コージェライト反応性比：Rが0.3以下の再生原料を用いることにより、コストダウンだけでなく、コージェライト・セラミック体の品質安定化の効果が大きであつて、天然原料（タルク、カオリン）を使用する新調合原料の熱膨張特性等の品質のパラツキを低減し、またそれを有効に安定化せしめ得る特徴を発揮する。

また、本発明にあつては、出発原料として、その一部に若しくはその全部に、回収スクラップから調製されるコージェライト質再生原料を利用するものであるところから、かかる出発原料から成

15
形される成形体の成形性が安定化され、また改良され、以て大型品の成形を有利に行ない得る利点も具備しているのである。

(実施例)

以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を示すが、本発明がそのような実施例の記載によつて何等制限的に解釈されるものではないことは、言うまでもないところである。

なお、本発明は、上述した本発明の具体的な説明並びに以下の実施例の他にも、各種の態様において実施され得るものであり、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて実施され得る種々なる態様のものが、何れも本発明の範疇に属するものと理解されるべきである。

実施例 1

下記第1表に示される原料調合組成、並びに下記第2表に示される化学分析値を有する原料から

16
なるコージェライト化原料組成物を用いて成形された、かかるコージェライト化原料組成物の100重量部当たり、有機バインダとしてのメチルセルローズを3重量部含有する、102mmφ×89mm¹、リブ厚さ：150μm、1平方センチ当たりのセル数：約62個の、乾燥された焼成前のコージェライト質原料組成のハニカム構造体を再生原料用スクラップとした。そして、このハニカム構造体より、下記第3表及び第4表に示される各種の解砕・粉碎条件のもとに、各種のコージェライト質再生原料を調製した。

第 1 表

調合原料	タルク	カオリン+仮焼カオリン	アルミナ
調合組成(wt%)	39.1	47.4	13.5

第 2 表

調 合 原 料 の 化 学 分 析 値 (wt%)							
	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O+CaO
タルク	5.6	61.8	0.2	31.7	0.1	—	0.3
カオリン	13.9	45.3	38.6	—	0.4	1.2	0.3
仮焼カオリン	0.2	52.6	44.9	—	0.4	1.4	0.3
アルミナ (パイヤー法)	0.1	—	99.3	—	—	—	0.3

第 3 表

No	ブランク*2	1	2	3	4	5	6	7
粗粉碎(粒径20mm以下)	—	歯付ロールクラッシャ	液型ロールクラッシャ	ジョークラッシャ	インパクトクラッシャ	ボールミル	ジェットミル	歯付ロールクラッシャ
微粉碎(乾式処理)	—	低速ピンミル						
		処理量 (処理能力の95%)						処理量 (処理能力の80%)
再生原料粒度 (APSμm)*1	—	7.0	6.4	5.1	6.2	5.4	7.1	5.5
反応性比：R	0.12	0.16	0.14	0.18	0.45	0.49	0.33	0.16

№	ブランク*2	1	2	3	4	5	6	7
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、40-800 $^{\circ}\text{C}$)	0.56	0.70	0.69	0.78	1.33	1.47	1.08	0.62

*1……X線沈降法による粒度測定(マイクロメリテックス社製セディグラフ使用)

*2……再生原料調製用ハニカム構造体

第 4 表

No.	8	9	10	11	12	13	14	15
粗粉碎 (粒径20mm以下)	歯付ロールクラツシャ							
微粉碎 (乾式処理)	低速ピンミル			高速ピンミル (周速120m/sec)	インパクト クラツシャ (周速130m/sec)	低速ピンミル		ボール ミル
	処理量 (処理能力 の65%)	処理量 (処理能力 の40%)	処理量 (処理能力 の20%)			処理量 (処理能力の 80%)		
再生原料粒度 (APS μ m)*I	5.0	4.8	3.8	3.0	6.4	5.5	5.7	6.2
反応性比：R	0.18	0.30	0.39	0.35	0.52	0.14	0.15	0.47
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$ ／ $^{\circ}$ C、 40～800 $^{\circ}$ C)	0.71	0.98	1.24	1.17	1.49	0.63	0.62	1.39

次いで、この得られた各種の再生原料を用いて、それぞれの再生原料100重量部にメチルセルローズ 3 重量部及び適量の水を加えて混練した後、公知の押出成形手法に従って、80mm ϕ ×76mm¹、リブ厚さ: 150 μm 、1平方センチ当たりのセル数: 約62個のハニカム構造体(評価サンプル)を製造した。そして、この得られたそれぞれの再生原料によるハニカム構造体の各反応性比: R と、それらハニカム構造体を1400 $^{\circ}\text{C}$ で8時間焼成することによって得られる焼結体の熱膨張係数とを、それぞれ測定し、それらの結果を、第3表及び第4表に併わせ示した。

なお、この評価サンプルとしてのハニカム構造体の成形に用いられた再生原料は、105 μm 篩パスのものを採用した。また、コージェライト反応性比: R は、それぞれの再生原料から成形されたハニカム構造体を、電気炉中において300 $^{\circ}\text{C}$ /時間の割合で1305 $^{\circ}\text{C}$ の温度まで昇温することにより加熱処理して、そして1305 $^{\circ}\text{C}$ の温度で電気炉から取り出して、大気に放置することによって急冷することにより得られたもの(熱処理サンプル)について、そのハニカム構造体押出方向に平行なり

ブの面において、通常のX線回折手法に従って評価した。即ち、リブの測定面を研磨して、その研磨面にX線を照射し、2 θ =30.8 $^{\circ}$ のプロトエンスタタイト(310)面のピーク高さ2 θ =10.3 $^{\circ}$ のコージェライト(100)面のピーク高さをそれぞれ測定し、反応性比: R を算出した。

また、コージェライト反応性比: R と1400 $^{\circ}\text{C}$ ×8時間の焼成物の熱膨張係数との関係を知るために、上記で得られた測定値を、第1図にプロットした。

第3表及び第4表の結果から明らかなように、未焼成のハニカム構造体を粉碎して、コージェライト質再生原料を調製するに際して、大きな衝撃が加わらないように粉碎機を選定することにより、例えば粗粉碎工程では、歯付ロールクラツシャ、波型ロールクラツシャ或いはジョークラツシャを用いて粉碎し、また微粉碎工程では低速ピンミルを用いて粉碎することにより、コージェライト反応性比: R の小さな再生原料を得ることが出来るのである。

また、第1図から明らかなように、求められたコージェライト反応性比: R と通常の焼成方法

(1400℃×8時間)にて得られる焼結体の熱膨張係数は、極めて良好な相関関係を有しており、大略、反応性比：Rが0.3以下である場合において、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (40~800℃)以下の熱膨張係数が実現されることが認められる。

実施例 2

実施例1の再生原料調製用ハニカム構造体を用いて、これに水を添加し、膨潤させた後、更に水を加えてニーダーにて混練することにより、均質な成形用坏土を調製した。次いで、この坏土を、再生原料として、目開き：150 μm のスツトを有するスクリーン口金を通して、大きな粒子を除去した後、通常の出成手法にて80mm ϕ ×78mm¹、リブ厚さ：150 μm 、1平方センチ当たりのセル数：約62個のハニカム構造体を成形した。

そして、このようにして得られたハニカム構造体について、実施例1と同様にして、その反応性比：R及び1400℃×8時間焼成により得られる焼結体の熱膨張係数を測定し、得られた結果を下記第5表に示した。

第 5 表

	再生原料調製用ハニカム構造体	実施例 2
反応性比：R(1305℃)	0.12	0.14
1400℃×8時間焼成物の熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、40~800℃)	0.56	0.69

かかる第5表の結果から明らかなように、本実施例の再生原料調製は、単に未焼成の成形体（ハ*

*ニカム構造体)に水を添加して崩壊せしめるだけで、実質的に衝撃力を加えて粉碎せしめるものではないところから、再生原料調製用ハニカム構造体そのものの反応性比：Rや熱膨張係数に非常に近い特性を有するハニカム構造体を与える再生原料が得られているのである。

実施例 3

実施例1において調製されたNa1またはNa4の再生原料と、前記第1表に示される組成において、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナ（パイヤー法アルミナ）を調合してなる新調合コージェライト化原料組成物を、下記第6表に示される割合で配合し、更にこの配合物100重量部に対してメチルセルローズ3.5重量部及び適量の水を加えた後、ニーダーにて均質に混練せしめ、成形用坏土とした後、通常の出成手法にて80mm ϕ ×76mm¹、リブ厚さ：150 μm 、1平方センチ当たりのセル数：約62個のハニカム構造体を成形した。

かくして得られたハニカム構造体のコージェライト反応性比（1305℃）：Rと、その1400℃×8時間焼成物の熱膨張係数を、実施例1と同様にして求め、その結果を下記第6表に併わせ示した。

第6表の結果から明らかなように、コージェライト反応性比：Rが0.3以下の再生原料を使用することによつて、新調合コージェライト化原料組成物をあらゆる割合において配合することが可能となる。一方、再生原料自体のコージェライト反応性比：Rが高い場合、少量の添加しか許容されないことが認められる。

第 6 表

Na	比較	16	17	18	19	1	20	21	22	23	4
使用再生原料	—	Na1	Na1	Na1	Na1	Na1	Na4	Na4	Na4	Na4	Na4
調合比率	新調合原料	100	90	70	50	20	0	99	98	95	90
	再生原料	0	10	30	50	80	100	1	2	5	10
反応性比：R	0.12	0.14	0.15	0.15	0.16	0.16	0.20	0.30	0.36	0.46	0.45
1400℃×8時間焼成物の熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、40~800℃)	0.56	0.64	0.64	0.67	0.67	0.70	0.81	0.95	1.15	1.30	1.33

実施例 4

実施例1で調製されたNa1~Na5の再生原料の

それぞれの5グラムを、プレス成形手法にて加圧力：300kg/cm²の条件下に5mm×15mm×20mmのペレット形状に成形し、そして得られた各種のペレット状成形物について、それぞれ昇温速度200℃/時間、最高加熱温度：1305℃、炉内急冷の条件下に電気炉焼成を行なった後、それぞれの熱処理物について、実施例1と同様にして反応性の評*

第 7 表

No		1	2	3	4	5
反応性比：R	本実施例	0.19	0.17	0.21	0.42	0.44
	実施例1	0.16	0.14	0.18	0.45	0.49
実施例1の焼成物の熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /℃、40~800℃)		0.70	0.69	0.78	1.33	1.47

実施例 5

実施例1で調製されたNo.3またはNo.4の再生原料を用いて、実施例1と同様にして押出成形し、20mm×30mm×40mm¹ (20mm×30mmの面に各セルが開口している)の大きさの、リブ厚さが150μm、1平方センチ当たりのセル数が約62個のハニカム構造体成形物を成形した。次いで、この成形物を電気炉に投入して、200℃/時間の昇温条件の下に加熱し、1240℃~1340℃の各温度で取り出すことにより、熱処理温度の異なる各種のサンプルを得た。

次いで、この得られた熱処理温度の異なる各種のサンプルについて、そのリブ面(30mm×40mm¹の面)のX線回折を行ない、それぞれコージェラ

*価を行なった。その際、X線は、熱処理されたペレット状成形物の加圧面である15mm×20mmの面に対して照射され、2θ=30.8°であるプロトエンスタタイト(310)面と2θ=10.3°のコージェライト(100)面をピーク高さをそれぞれ測定して、反応性比：Rを算出した。得られた結果を下記第7表に実施例1の結果と共に示した。

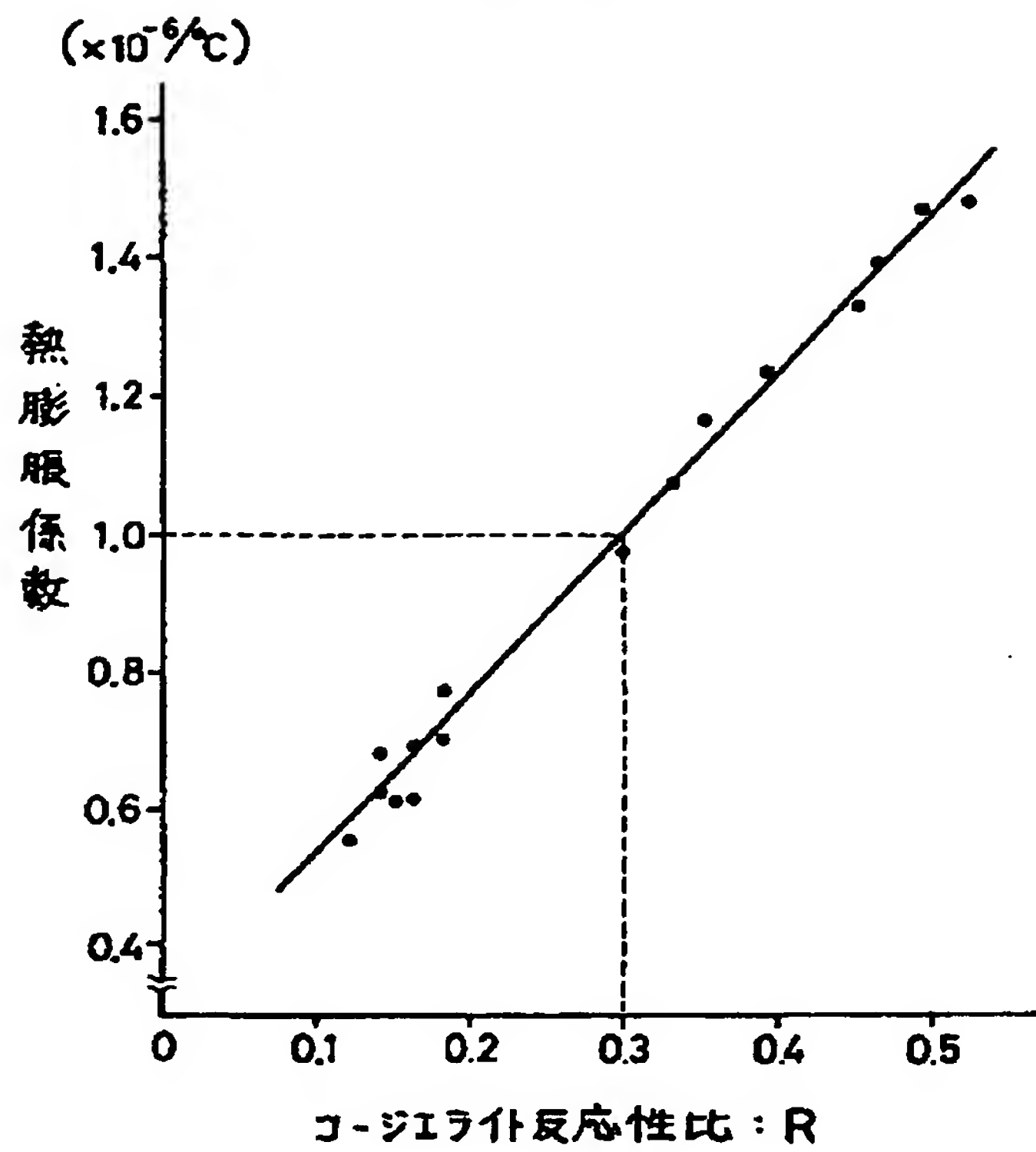
イト(100)面及びプロトエンスタタイト(310)面のX線回折ピーク高さ：Ip(310)及びIc(100)を測定し、その結果を第2図に示した。

20 第2図から明らかなように、熱処理温度(電気炉取出し温度)が1280℃~1330℃の範囲において反応性の評価が可能と考えられ、なかでもデータの安定性等の観点から、1300~1310℃が望ましいことが認められる。

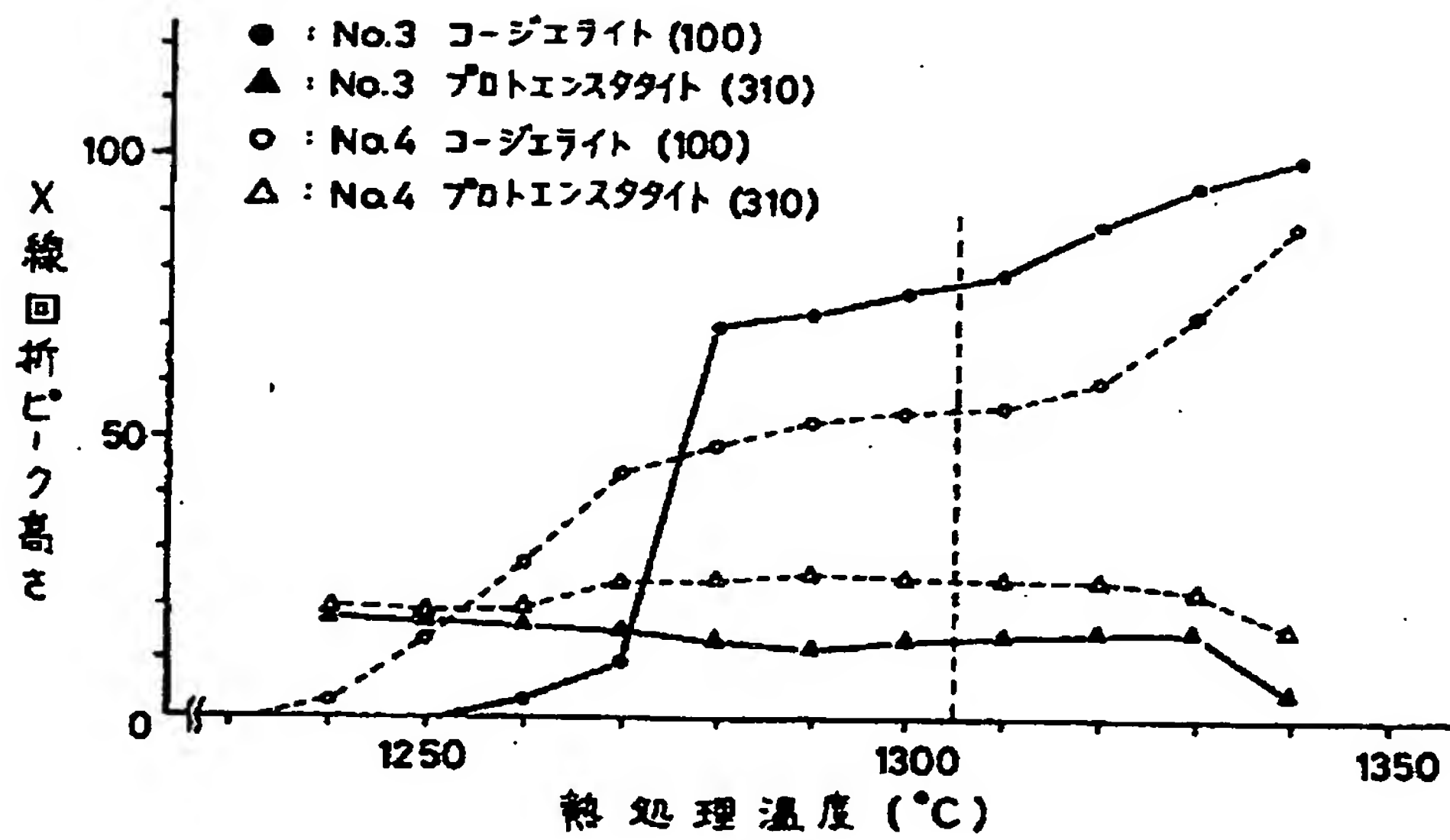
25 図面の簡単な説明

第1図は実施例1において求められたコージェライト反応性比：Rと熱膨張係数との関係を示すグラフであり、第2図は実施例5において求められた熱処理温度とX線回折ピーク高さとの関係を示すグラフである。

第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.